

# Influence des paramètres de cristallisation sur les propriétés radiatives de polymères semi-cristallins

Donia HAKOUME<sup>1\*</sup>, Jalal FARAJ<sup>1</sup>, Didier DELAUNAY<sup>1</sup>, Jean-Luc BAILLEUL<sup>1</sup>, Benoit ROUSSEAU<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Thermocinétique, UMR CNRS 6607, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes, rue Christian Pauc, La Chantrerie, BP 50609, 44306 Nantes Cedex 3, France.

\* (Auteur correspondant : donia.hakoume@univ-nantes.fr).

**Résumé :** L'objectif de ce travail est d'identifier les propriétés radiatives intrinsèques du polypropylène isotactique pour un domaine spectral situé dans l'infrarouge i.e. de 400 à 8000  $\text{cm}^{-1}$  (de 1.25 à 25  $\mu\text{m}$ ). Pour ce faire, un protocole d'élaboration original a été mis au point de manière à contrôler la cinétique de cristallisation des échantillons de polypropylène et donc leurs textures. Les échantillons retenus sont caractérisés par spectroscopie de réflexion/transmission infrarouge et l'inversion des spectres permet d'extraire directement les propriétés radiatives intrinsèques.

## Nomenclature

$d$	Épaisseur, $\text{cm}$	$t$	Temps, $s$
$G$	Vitesse de croissance de sphérolites, $\text{m/s}$	$T_c$	Température de cristallisation, $^{\circ}\text{C}$
$K_{av}$	Fonction cinétique d'Avrami	$T_{NN}$	Transmittance normale normale
$k_{\sigma}$	Indice d'absorption	$R_{NN}$	Réflectance normale normale
$n_{\sigma}$	Indice de réfraction	$\sigma$	Nombre d'onde, $\text{cm}^{-1}$
$\tilde{n}_{\sigma}$	Indice de réfraction complexe	$\tau$	Facteur de perte d'énergie
$n$	Indice d'Avrami	$\rho$	Réflectivité d'interface en incidence normale
$N_0$	Nombre de germes actifs	$\alpha$	Cristallinité relative

## 1. Introduction

Le recours de plus en plus croissant aux matériaux composites à base de matrice polymère thermoplastique (TP) au cours de ces dernières années s'est marqué par leurs utilisations dans un nombre croissant de procédés d'élaboration. L'optimisation énergétique de ces procédés passe par une analyse fine des transferts de chaleur aux différentes échelles de longueur caractéristiques de ceux-ci. Cela s'applique tant pour le dispositif d'élaboration pris dans sa globalité qu'au niveau du moule utilisé, ou encore à celui de la matière transformée. Pour ces matériaux, les transferts de chaleur impliquant la conduction et la convection ont fait l'objet de nombreuses études pour des gammes de température allant de 150 à 200  $^{\circ}\text{C}$ , qu'il s'agisse d'études sur les conditions de mise en forme [1-2] ou dans le cadre d'utilisation des TP dans des systèmes industriels [3- 4]. De fait, peu de travaux se sont focalisés sur le transport de la chaleur via le rayonnement thermique. Or en raison de conditions d'utilisation allant de plus en plus vers les « hautes températures » ( $T \sim 400^{\circ}\text{C}$  pour le polyétheréthercétone ou PEEK par exemple) et de l'utilisation de plus en plus importante de sources infrarouges dans les procédés de transformation, la compréhension des transferts radiatifs pour ces matériaux est aujourd'hui incontournable. Cependant peu d'informations sont disponibles sur leurs propriétés radiatives intrinsèques (et leurs thermo-dépendances spectrales) à savoir l'indice de réfraction  $n_{\sigma}$  et l'indice d'absorption  $k_{\sigma}$ . La connaissance de ces propriétés radiatives intrinsèques est pourtant nécessaire pour toutes actions de prédiction des propriétés radiatives volumiques (coefficient d'extinction, albédo, fonction de phase) de composites à matrices en TP et/ou pour tous calculs d'optimisation des échanges thermiques dans les

procédés de mise en forme. Rappelons que le domaine spectral d'intérêt « thermique » en nombre d'onde, i.e.  $[\sigma_m/4, 3\sigma_m]$ , est dans le cadre de cette étude fixé par le nombre d'onde maximal donné par la première loi de Wien c'est-à-dire  $\sigma_m = 1319 \text{ cm}^{-1}$  à  $T = 400^\circ\text{C}$  [5].

Les TP sont caractérisés par une texture [6] complexe où coexistent selon les conditions de mise en forme une phase amorphe et une phase cristalline dans des proportions variables dépendantes du procédé. En particulier, les phases cristallines s'organisent dans certaines conditions sous la forme de structures sphérolitiques dont la forme, la densité volumique, la répartition spatiale et la dimension typique sont fixées par les conditions d'élaboration et notamment la cinétique de cristallisation [7-8-9]. Sans addition de charges opacifiantes (fibres ou « noir » de carbone par exemple), ces matériaux sont, sur le plan radiatif, typiques des milieux semi-transparents avec un comportement radiatif, absorbant et diffusant. Un pré-requis nécessaire à l'identification des propriétés radiatives volumiques passe par l'obtention de l'indice de réfraction complexe ( $\tilde{n}_\sigma = n_\sigma + ik_\sigma$ ) dans le domaine spectral d'intérêt défini plus haut et pour les températures d'usages. Pour y parvenir, il convient sur le plan radiatif de pouvoir disposer de composés les plus homogènes et purs possibles de manière à faire le lien direct entre la formulation chimique et les propriétés radiatives intrinsèques (encore appelé indice de réfraction complexe dans ce travail).

Par la suite, nous nous focaliserons sur le polypropylène isotactique (iPP) qui est un polymère thermoplastique (semi-cristallin) « modèle ». Pour élaborer des échantillons homogènes se présentant sous la forme d'une lame mince à faces parallèles optiquement polies, nous allons étudier la cinétique de cristallisation de l'iPP au sein d'une platine chauffante-refroidissante à laquelle est adossé un microscope optique. Les observations confrontées aux résultats issues de travaux d'analyse calorimétrique et aux modèles de cristallisation existant permettront d'identifier les différents régimes de croissance des domaines cristallisés en fonction des paramètres température et vitesse de refroidissement entre autre, et ainsi en déduire les textures imposées par les diffuseurs sphériques présents dans la matrice polymère. A partir des données cinétiques recueillies nous verrons comment élaborer un échantillon à symétrie 1D exempt de sphérolites visibles. Puis les spécimens retenus seront caractérisés par spectroscopie de réflexion/transmission infrarouge à transformée de Fourier à température ambiante. L'indice de réfraction complexe sera ensuite déduit des grandeurs spectrales précédemment acquises compte tenu de l'épaisseur et du degré de texturation de l'échantillon étudié.

## **2. Etude de la cinétique de cristallisation de l'iPP**

### **2.1 Choix du matériau**

Pour le matériau support de cette étude, notre choix s'est porté sur un polypropylène isotactique fourni par la société américaine Owens Corning (Melt Flow Index (MFI) = 4 g/min pour 2.16 kg de masse totale à  $230^\circ\text{C}$ ). Ce polymère est peu onéreux, assez facile à mettre en œuvre et est très largement utilisé pour la conception de pièces industrielles. Dans le cadre de cette étude, l'iPP retenu est ainsi utilisé dans la conception des composites Twintex<sup>®</sup>.

### **2.2 Caractérisation de la cinétique de cristallisation à l'échelle macroscopique**

Pour étudier la cinétique de cristallisation nous avons appliqué le modèle d'Avrami qui est le plus connu pour suivre la cristallisation isotherme des polymères semi-cristallins [7][10-12].

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{av}(T)t^n) \quad (1)$$

Dans l'équation (1),  $K_{av}(T)$  est une fonction dépendante de la température qui traduit l'aptitude du polymère à cristalliser. «  $n$  » est l'exposant d'Avrami et dépend à la fois de la géométrie des structures semi-cristallines et du type de germination [6].  $t$  est le temps de l'opération de croissance. On peut rapprocher la cristallisation selon la formulation d'Avrami de celle d'Hoffman-Lauritzen par l'équation (2):

$$K_{av} = \frac{4}{3} \pi N_0 G^n \quad (2)$$

Dans l'équation (2)  $N_0$  représente le nombre de germes actifs et  $G$  désigne la vitesse de croissance des germes.

Pour avoir une compréhension quantitative du processus de croissance des domaines cristallisés, nous avons travaillé en deux étapes. Tout d'abord, des mesures calorimétriques sont effectuées par Calorimétrie Différentielle à Balayage (TA Q200). Cette mesure nous permet de trouver  $\alpha(t)$  pour chaque température à partir des valeurs de flux de chaleur mesurés pour une cristallisation isotherme réalisée à 120°C. Le tracé de  $\ln(-\ln(1-\alpha))$  en fonction de  $\ln(t)$  issu de l'équation (1), donne une valeur de  $n$  qui est proche de 3 dans l'intervalle des températures étudiées, compris entre 20 et 250°C [7]. Cela signifie que l'on s'attend à voir des structures cristallines sphériques lors de la cristallisation de l'iPP. La deuxième étape est réalisée sous microscope optique Olympus BX61 en lumière polarisée, le microscope étant adossé à une platine chauffante régulée de type Linkam TMS94. Pour suivre le processus de cristallisation, nous faisons fondre des lamelles d'iPP (~ 100 µm d'épaisseur) de manière à obtenir une pastille liquide à partir de laquelle nous lançons le processus de cristallisation. Durant ce processus, la pastille est enserrée entre deux lames de verre borosilicatée identiques ayant une épaisseur de 0,15 mm. L'iPP est ainsi soigneusement étalé sur une des deux lames de verre lorsque la température de fusion de 220°C est atteinte. Le polymère complètement fondu est maintenu ensuite pendant 4 minutes à 220°C de manière à éliminer son histoire thermique. Enfin, après le maintien à l'état liquide, l'échantillon est refroidi à une vitesse qui est égale à 40 °C/min jusqu'au palier isotherme souhaité sur lequel s'amorce sa cristallisation. Le microscope permet de visualiser la croissance de la structure cristalline.

Deux températures de cristallisation,  $T_c$ , sont choisies afin de voir l'influence de celles-ci sur la concentration volumique et sur la taille des sphérolites et, in fine, sur les propriétés radiatives. Les températures choisies sont de 140°C (figure 1a) et 135°C (figure 1b). Le processus de cristallisation est filmé via le logiciel AnalySIS, les figures 1a et 1b présentent quelques images de ces enregistrements. L'observation des clichés suggère que l'obtention d'un échantillon sans sphérolites exige de figer très rapidement (moins de 1s) le processus de germination et de croissance. A partir de ces enregistrements, nous pouvons déterminer la vitesse de croissance des sphérolites,  $G$ , ce qui nous permet d'en déduire le nombre de germes  $N_0$  qui est de l'ordre de  $2.2 \cdot 10^{-7} \mu\text{m}^{-3}$ . A l'aide des deux premières séries de figures (1a et 1b), nous voyons que le diamètre des sphérolites augmente de 35 µm jusqu'à 46 µm avec l'augmentation de la température de cristallisation. Ces mesures sont en accord avec les prédictions dimensionnelles faites par l'analyse calorimétrique [7].

Compte-tenu des informations précédentes, nous décidons de réaliser une trempe en plongeant les échantillons rapidement dans un bécher d'eau à 20°C. L'image de l'échantillon obtenu est présentée sur la figure 1c. Aucun sphérolite n'est observable pour les différents grossissements pratiqués. Une mesure par diffraction de rayon X a été effectuée. Elle montre l'absence de structures organisées, mais il existe toutefois des nanostructures (4 nm de

diamètre) qui marquent probablement un début de cristallisation. En effet, nos échantillons n'ont pas été descendu sous leur température de transition vitreuse (environ  $-5$  à  $-10^{\circ}\text{C}$ ), il subsiste donc une certaine mobilité des macro-molécules permettant de débuter une cristallisation lente. Des mesures hebdomadaires sont effectuées pour vérifier l'état de la matière. Nous avons donc une matière qui est très proche d'un état amorphe.

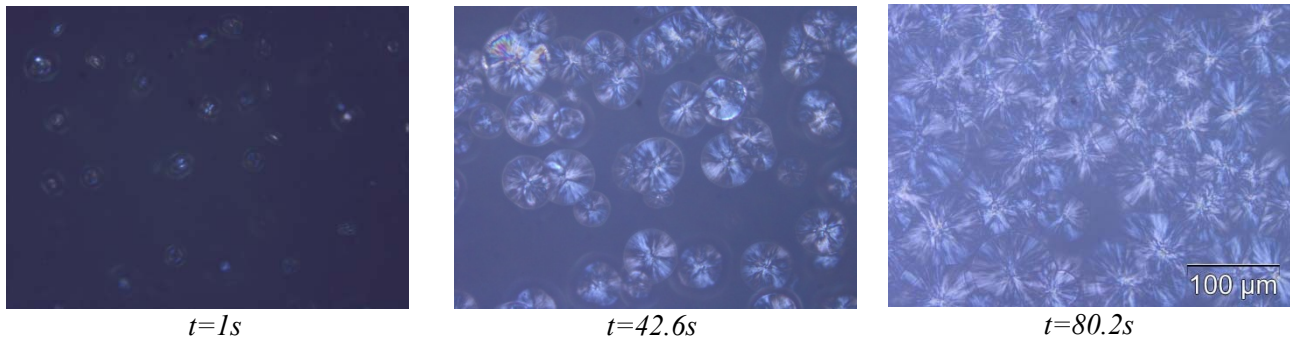


Figure 1a: *Croissance cristalline pour une isotherme à  $T=140^{\circ}\text{C}$*

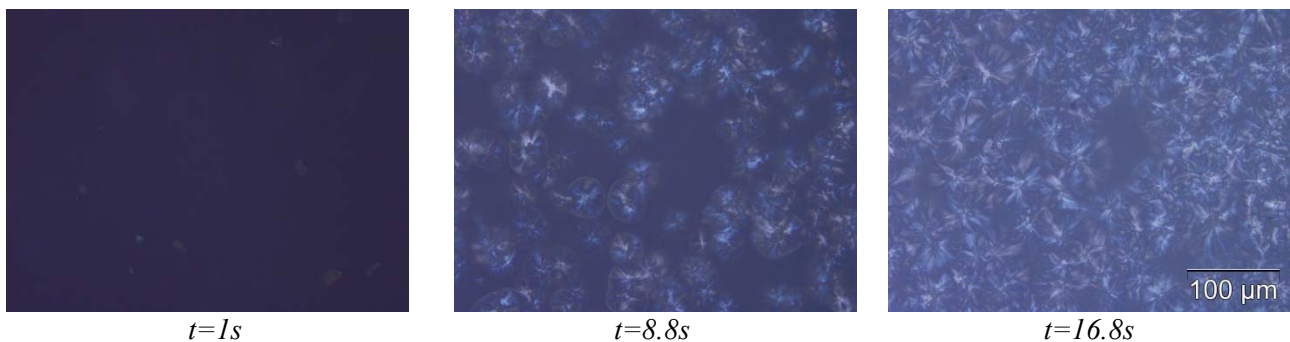


Figure 1b: *Croissance cristalline pour une isotherme à  $T=135^{\circ}\text{C}$*

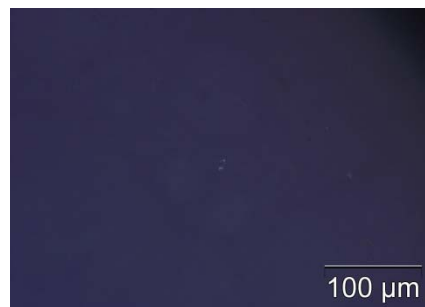


Figure 1c: *Phase visuellement amorphe obtenue par une trempe à  $T=20^{\circ}\text{C}$*

### 3. Caractérisations expérimentales par spectroscopie de réflexion / transmission infrarouge

Les trois échantillons élaborés précédemment sont notés respectivement iPPAAV (échantillon "amorphe" entre deux lamelles de verre), iPPC1 (cristallisation à  $135^{\circ}\text{C}$  entre deux lamelles de verre) et iPPC2 (cristallisation à  $140^{\circ}\text{C}$  entre deux lamelles de verre). Un quatrième essai apparaît, iPPA, il s'agit de l'échantillon "amorphe" seul. Nous avons en fait des systèmes à trois lames. Ils sont caractérisés par spectroscopie de réflexion/transmission infrarouge. Les spectres ont été acquis via un spectromètre InfraRouge à Transformée de

Fourier Vertex 80V de chez Bruker Optics. Les mesures ont été réalisées sur un domaine spectral plus large que le domaine d'intérêt « thermique » défini en introduction de manière à mieux cerner l'effet de la dispersion aux grands nombres d'onde. La configuration du spectromètre permet d'utiliser différents jeux de sources, détecteurs et séparatrices de manière à couvrir avec précision une large gamme spectrale. Pour réaliser des mesures allant de 400 à 7500  $\text{cm}^{-1}$ , nous avons utilisé un détecteur DLaTGS et une séparatrice en KBr. Les mesures de réflexion et de transmission ont été prises sous vide primaire dans une platine A510/Q-T de chez Bruker Optics. Un miroir doré a été utilisé pour les mesures de réflexion et la résolution spectrale a été fixée à 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 2.

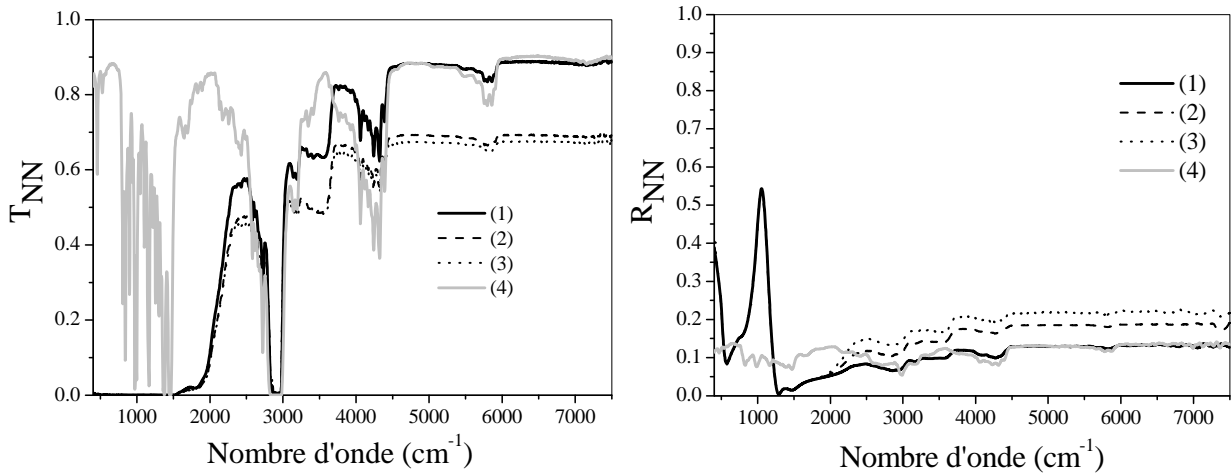


Figure 2: Spectres de réflexion,  $R_{NN}$ , et de transmission,  $T_{NN}$ , « normale normale » à  $T = 20^\circ\text{C}$  pour les lames de (1) iPPAAV (2) IPPC1 et (3) iPPC2 (4) iPPA. Les épaisseurs des « trilames » sont égales à 0.36 mm et celle de l'échantillon amorphe est égale à 0.2 mm

Les spectres ont des allures typiques de matériaux hétéropolaires semi-transparents avec une domination forte du mode phonon polaire des lames de verre borosilicatée dans le domaine spectral allant de 400 à 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Au nombre d'onde de 1280  $\text{cm}^{-1}$ , l'effet Christiansen y est d'ailleurs parfaitement visible. Pour les nombres d'onde supérieurs à 2100  $\text{cm}^{-1}$ , là où le verre devient semi-transparent, nous pouvons voir l'influence des domaines sphérolitiques sur  $R_{NN}$  et  $T_{NN}$ . La présence de domaines cristallisés de plus grande dimension pour des températures de cristallisation croissantes renforce ainsi le pouvoir réfléchissant du « trilame ». Par ailleurs, trois bandes d'absorptions sont nettement observables à  $\sigma = 2900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma = 4200 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sigma = 5800 \text{ cm}^{-1}$ . La bande intense située à  $\sigma = 2900 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux modes d'élongations couplés des liaisons CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> du monomère de propylène (CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)). Les deux bandes situées aux plus grands nombres d'onde et dont les intensités décroissent sont dues aux combinaisons d'ordre supérieure des bandes d'absorption primaires ou premières harmoniques de l'iPP [13]. L'objectif assigné étant d'extraire l'indice de réfraction complexe nous optons pour travailler directement avec une lame d'iPP amorphe qui pourra être caractérisée optiquement à  $T = 20^\circ\text{C}$ . Mais pour des études ultérieures en température, une analyse de la partition de la lumière à chaque interface du « trilame » sera nécessaire de manière à exprimer analytiquement l'indice de réfraction complexe de l'iPP en fonction de  $R_{NN \text{ iPP}}$ ,  $T_{NN \text{ iPP}}$ ,  $R_{NN \text{ verre}}$  et  $T_{NN \text{ verre}}$  pour des épaisseurs respectives de lames connues.

#### 4. Extraction de l'indice de réfraction complexe de l'iPPA.

La pastille d'iPP amorphe est notée iPPA. Pour cela, nous avons élaboré un nouvel échantillon via la platine chauffante puis soigneusement enlevé les deux lames de verre attenantes afin que l'on puisse mesurer directement les spectres de réflexion et de transmission (Figure 2 - référence (4)). L'épaisseur de l'échantillon d'iPPA est de 0,2 mm et aucune fissure ou discontinuité n'est observée au microscope optique. La figure 2 présente les spectres  $R_{NN\ iPPA}$  et  $T_{NN\ iPPA}$  à  $T = 20^\circ\text{C}$ . Pour les nombres d'onde supérieurs à  $2500\ \text{cm}^{-1}$ , les spectres de réflexion et de transmission des échantillons iPPAAV et iPPA sont sensiblement les mêmes hormis pour le domaine spectral  $[3000-4500\ \text{cm}^{-1}]$  pour  $T_{NN}$ . Dans ce cas, l'effet des épaisseurs distinctes (0.06 mm pour l'iPPAAV et 0.2 mm pour l'iPPA) est à considérer. En revanche, pour les valeurs du nombre d'onde inférieures à  $2500\ \text{cm}^{-1}$  le « peigne » vibrationnel du squelette carboné est bien décrit dans le domaine de l'infrarouge lointain notamment au niveau de  $T_{NN\ iPPA}$ . Les allures du « peigne » sont en accord avec les données de transmission déjà reportées dans la littérature [14]. Les origines des bandes d'absorption sont assignées à l'élongation de la liaison C-C, au mode rock de la liaison  $\text{CH}_3$ , au mode twist de la liaison  $\text{CH}_2$  et au mode "bending" de la liaison CH [14]. Par contre sur  $R_{NN\ iPPA}$  aucun filtre de Christiansen ne semble distinguable au sens où nous l'entendons pour les matériaux diélectriques hétéropolaires [15].

Pour la suite et au vu des spectres présentés dans la figure 2, les phénomènes interférentiels vont être négligés. A partir des expressions bien connues et définies dans le cadre de l'approximation de l'optique géométrique [4] nous allons en plusieurs étapes faire le lien entre  $R_{NN}$ ,  $T_{NN}$ ,  $d$  d'une part et  $\tilde{n}$  d'autre part.  $d$  est ici l'épaisseur de la lame. Dans le cas d'une lame mince à face parallèle et optiquement polie constituée d'un matériau homogène,  $R_{NN}$  et  $T_{NN}$  sont données par les équations (3) et (4) :

$$R_{NN} = \rho(1 + T_{NN}\tau) \quad (3)$$

$$T_{NN} = \frac{(1 - \rho)^2}{1 - \rho^2\tau^2} \tau \quad (4)$$

où  $\rho$  et  $\tau$  sont respectivement la réflectivité d'interface dans le cas d'une incidence normale et le facteur de perte d'énergie.  $\rho$  et  $\tau$  sont à leurs tours reliés à  $\tilde{n}$  (où  $\tilde{n} = n + ik$ ) via respectivement la loi de Fresnel et la loi de Beer-Lambert avec :

$$\tau = e^{-k\pi d\sigma} \quad (5)$$

$$\rho = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (6)$$

Même si la configuration optique de la platine A510/Q-T (mode faisceau/convergent) ne permet pas de travailler réellement en faisceau à lumière parallèle, nous allons considérer ce cadre valide pour mener à bien le calcul. Pour exprimer  $\rho$  et  $\tau$  en fonction de  $R_{NN}$  et  $T_{NN}$ , il est nécessaire de résoudre une équation du troisième degré qui est donnée par :

$$T_{NN}^2\tau^3 + (2T_{NN} - 2T_{NN}R_{NN} - T_{NN}^3 + R_{NN}^2T_{NN})\tau^2 + ((1 - R_{NN})^2 - 2T_{NN}^2)\tau - T_{NN} = 0 \quad (7)$$

Pour cela, nous avons programmé la solution sous le logiciel MATLAB<sup>®</sup>. Deux conditions sont fixées à savoir que  $0 < \rho < 1$  et  $0 < \tau < 1$ . Une fois  $\rho$  et  $\tau$  obtenus, le lien avec  $n$ , l'indice de réfraction et  $k$ , l'indice d'absorption, est direct comme exposé via les équations (5) et (6).

La figure 3 représente les indices d'absorption et de réfraction de l'échantillon iPPA en fonction du nombre d'onde et à  $T = 20^\circ\text{C}$ . Sur la figure 3a, la signature spectrale due aux combinaisons des modes d'élongation  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  est nettement observable ( $\sigma = 2900 \text{ cm}^{-1}$ ). Il en est de même pour celle due au « peigne » carboné sur la plage spectrale  $[400\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}]$ . Dombrovsky et Baillis reportent dans leur dernier ouvrage de synthèse sur les propriétés radiatives des milieux dispersés des spectres aux allures similaires pour le polystyrène et le polyuréthane [16]. Enfin la valeur de l'indice de réfraction pour le plus haut nombre d'onde se situe à 1,63 alors qu'il est communément admis que l'indice de réfraction pris dans la partie visible du spectre électromagnétique est à 1,5 [7]. Communément, les indices optiques des polymères sont mesurés sur des films minces. Mais la texturation sphérolitique, si des composés semi-cristallins sont considérés, peut expliquer les différences de niveau.

Sur la figure 3b) la dépendance spectrale de l'indice d'absorption est reportée. Les bandes de vibration déjà décrites présentent des signatures spectrales remarquables. Pour une lame d'épaisseur donnée (typiquement 1 mm), nous avons ainsi une alternance de zone de transparence et d'opacité. Là encore, les allures des spectres d'indice d'absorption sont typiques de ce que l'on peut avoir pour des polymères [7].

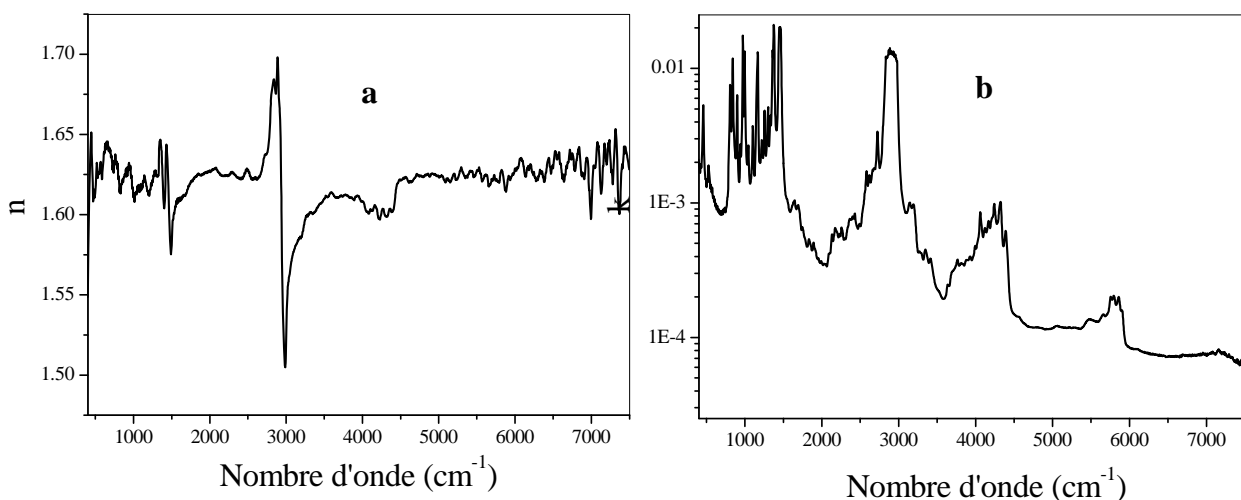


Figure 3: Dépendance spectrale de l'indice de réfraction (a) et d'absorption (b) de l'iPP amorphe à  $T = 20^\circ\text{C}$

## 5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons réalisé quatre échantillons à base de polypropylène isotactique en contrôlant le processus de cristallisation qui fixe le degré de texturation final. Via une platine chauffante régulée, un échantillon de polypropylène a été trempé de manière à le rendre "amorphe" sur un plan optique. L'état « amorphe » relevé dans cet article mérite d'être caractérisé ultérieurement par d'autres techniques expérimentales (spectroscopie  $\mu$ -Raman, diffraction des rayons X, diffraction électronique) car la température de l'échantillon considéré ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) est bien supérieure à la température de transition vitreuse connue pour le polypropylène ( $-8 < T < -1^\circ\text{C}$ ). Une possible cristallisation lente n'est pas à exclure même si son temps caractéristique peut s'avérer très élevé. Enfin, la connaissance de la dépendance spectrale de l'indice de réfraction complexe dans le domaine spectral du lointain et moyen infrarouge va permettre de lancer des prédictions de propriétés radiatives de composites

polymères à fibre de verre 1D dans le cadre d'une collaboration entamée depuis 2 ans avec le LEMTA de Nancy.

### Remerciement

Les auteurs remercient la société Owens Corning pour l'envoi de grains d'iPP et Nicolas Boyard, chercheur au LTN, pour les caractérisations par microscopie optique. Donia Hakoume remercie également, le MESR, pour le financement de son doctorat.

### Références

- [1] R. Mendoza, G. Régnier, W. Seiler, and J. L. Lebrun, "Spatial distribution of molecular orientation in injection molded iPP: influence of processing conditions" *Polymer*, vol. 44, pp. 3363–3373, 2003.
- [2] R. Le Goff, "Etude et modélisation des transferts thermiques lors de la solidification de pièces injectées en polymère semi-cristallin chargé de fibres" Ecole Polytechnique de l'université de Nantes, 2006.
- [3] T.G. Gutowski, Ed., *Advanced Composites Manufacturing*, New York: Wiley, (1997).
- [4] M.Carrega et coll, *Matériaux polymères*. L'Usine Nouvelle, Dunod, Paris (2007).
- [5] J.R. Howell, R. Siegel and P. Mengüç, "Thermal Radiation Heat Transfer, Fifth Edition" Ed. Taylor & Francis Group, United States of America, (2011).
- [6] B. Rousseau, D. De Sousa Meneses, P.Echegut, J F. Thovert. *Textural parameters influencing the radiative properties of a semitransparent porous media*. International Journal of Thermal Sciences, 178–186 (2011).
- [7] D. Hakoume, L.A Dombrovsky, D. Delaunay, and B. Rousseau, "Spectroscopic diagnostics of morphological changes arising in thermal processing of polypropylene" *Appl. Opt.*, In press.
- [8] D. Hakoume, L.A Dombrovsky, D. Delaunay, and B. Rousseau, "Effect of Processing Temperature on Radiative Properties of Polypropylene and Heat Transfer in the Pure and Glassfibre Reinforced Polymer", *Proceeding IHTC15*, Japon.
- [9] R. Pantani, R.I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio, "Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers" *Prog. Polym. Sci.*, 30(12), pp. 1185-1222, (2005).
- [10] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory" *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, no. 12, p. 1103, 1939.
- [11] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei" *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, no. 2, p. 212, 1940.
- [12] M. Avrami, "Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III" *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no. 2, p. 177, 1941.
- [13] D.V . Hove and A. Dimeska, "Polypropylene, isotactic," in "Polymer Data Handbook Second Edition" Ed. J. E. Mark, pp. 971-978, New York: Oxford Univ. Press, (2009).
- [14] L.M. Hanssen and K.A. Snail, "Integrating spheres for mid- and near-infrared reflection spectroscopy," in "Handbook of Vibrational Spectroscopy" J. M. Chalmers and P. Griffiths, Eds., New York: Wiley, ( 2002).
- [15] B. Rousseau, J. Brun, D. Menese, P. Echegut , "Temperature Measurement: Christiansen Wavelength and Blackbody Reference". *Int J Thermophys* 26 (4):1277-1286,(2005).  
L.A. Dombrovsky and D. Baillis, " Thermal Radiation in Disperse Systems: An Engineering Approach", New York: Begell House, (2010).